

Зеньков Е.О., студент
Мельчаков С.Ю., студент
Иванов В.А., доцент, канд. тех. наук
Щетинский А.В., инженер, канд. хим. наук

О ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КАРБОНАТОВ РЗМ В КАЧЕСТВЕ ИСХОДНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ИХ ХЛОРИДОВ

В современной промышленности находят широкое применение редкоземельные металлы. В настоящее время исследования эффективных способов получения и переработки концентратов РЗЭ относятся к одной из важнейших задач, которую решает наука совместно с производством.

Основной сырьевой источник редкоземельных элементов – слаборадиоактивные отходы редкометалльных производств. Конечным продуктом одного из способов переработки и концентрирования таких отходов являются неактивные карбонаты смеси РЗМ в основном цериевой группы. Для получения индивидуальных металлов и мишметалла, как правило, используют галогениды редкоземельных металлов, в частности их хлориды. Одним из перспективных способов получения хлоридов РЗМ без использования гидрометаллургических операций можно считать метод с использованием газообразных хлорирующих агентов: смесей хлора с газообразными восстановителями (например, СО) или хлорпроизводных предельных и непредельных углеводородов. Согласно термодинамическим расчетам одним из наиболее эффективных хлорирующих агентов является четыреххлористый углерод.

Изучение процессов хлорирования четыреххлористым углеродом порошков карбонатов РЗМ проводили в кварцевых тиглях, установленных на дно кварцевой ячейки, закрытой герметичной фторопластовой пробкой с отводом газообразных продуктов реакции через гидрозатвор. Использование кварца связано с его стойкостью в среде хлорирующих агентов при температурах до 950-1000^оС.

При изучении процессов хлорирования четыреххлористый углерод вводили в зону реакции через кварцевую трубку при помощи делительной воронки, фиксируя расход по предварительно отградуированной шкале. После опыта кварцевую ячейку доставали из печи и быстро охлаждали в атмосфере продуктов реакции до комнатной температуры.

Степень хлорирования определяли гравиметрическим и аналитическим методами. За степень хлорирования принимали отношение количества РЗМ в образовавшемся хлориде, к общему количеству РЗМ в образце. Скорость хлорирования рассчитывали по отношению к геометрической поверхности сечения тигля.

Процесс взаимодействия четыреххлористого углерода с карбонатами РЗМ осложняется разложением последних, которое начинается при температурах 230-250^оС. Продуктами разложения являются углекислый газ и оксикарбонатные соединения РЗМ, состав которых зависит от температуры, а также скорости и продолжительности нагрева.

При разложении карбонатов РЗМ непосредственно в зоне хлорирования образуются порошки с хорошо развитой, активной поверхностью, что могло бы способствовать повышению скорости процесса хлорирования. Однако исследования показали (смотри таблицу), что скорость хлорирования смеси карбонатов РЗМ ниже, чем в случае оксидов.

По-видимому, снижение концентрации хлорирующих агентов в объеме газовой фазы и вблизи поверхности частиц в результате разбавления CO_2 является фактором, в большей мере влияющим на скорость процесса хлорирования.

Хлорирование кислородсодержащих соединений смеси карбонатов РЗМ (длительность процесса 3 часа)

Температура, °С	Степень хлорирования, %	Скорость хлорирования, г/см ² ·час
300	24	$2,2 \cdot 10^{-2}$
450	34	$3,2 \cdot 10^{-2}$
600	60	$6,5 \cdot 10^{-2}$
600*	65	$9,1 \cdot 10^{-2}$

* - данные по хлорированию смеси оксидов РЗМ в тех же условиях. Смесь оксидов РЗМ для сравнительных опытов получали осаждением и прокалкой оксалатов после растворения исходной смеси карбонатов РЗМ в соляной кислоте.

В завершении работы были проведены балансовые опыты, имевшие своей целью оценить максимальные показатели процесса. Показано, что при температуре 600°С и подаче четыреххлористого углерода в 12-кратном избытке от стехиометрии в час, за 10 часов происходит близкое к 100 % превращение исходной смеси карбонатов РЗМ в хлориды. Содержание редкоземельных металлов в конечном продукте составляет 57,0 мас. %.